

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-272615

(P2003-272615A)

(43)公開日 平成15年9月26日(2003.9.26)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチ* (参考)
H 0 1 M 4/42		H 0 1 M 4/42	5 H 0 2 4
6/08		6/08	A 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2002-70305(P2002-70305)

(22)出願日 平成14年3月14日(2002.3.14)

(71)出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(72)発明者 小山 昭

山口県下関市彦島迫町5-4-30

(72)発明者 瀧野 誠治

山口県下関市彦島迫町5-4-9

(72)発明者 篠田 光男

山口県下関市綾瀬木本町1-10-13

(72)発明者 小田原 忠良

山口県下関市彦島西山町2-8-7

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 亜鉛合金粉及びこれを用いたアルカリ電池

(57)【要約】

【課題】 耐食性に優れ、電池放電特性特にハイレート放電性能を向上させることができる、アルカリ電池の負極活物質に用いるのに好適なアルカリ電池用亜鉛合金粉および、この亜鉛合金粉を用いたアルカリ電池を提供する。

【解決手段】 Biを0.001~0.1重量%、Inを0.001~0.1重量%、Al、Ca、Mg、Pb、Snから選ばれる1種以上を0.001~0.1重量%含むアルカリ電池用亜鉛合金粉であって、粒度分布が48~200meshの亜鉛粉が90重量%以上でありかつ200meshの微粒粉が10重量%以下であることを特徴とするアルカリ電池用亜鉛合金粉。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Biを0.001～0.1重量%、Inを0.001～0.1重量%、Al、Ca、Mg、Pb、Snから選ばれる1種以上を0.001～0.1重量%含むアルカリ電池用亜鉛合金粉であって、粒度分布が48～200meshの亜鉛粉が90重量%以上でありかつ200meshの微粒粉が10重量%以下であることを特徴とするアルカリ電池用亜鉛合金粉。

【請求項2】 粒度分布が80～200meshの亜鉛粉が70重量%以上でありかつ200meshの微粒粉が10重量%以下であることを特徴とする請求項1記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉。

【請求項3】 請求項1、2の亜鉛合金粉を負極活物質に用いてなることを特徴とするアルカリ電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ電池用亜鉛合金粉として、負極活物質に用いられるもので、耐食性に優れハイレート特性を向上させたアルカリ電池用亜鉛合金粉および、この亜鉛合金粉を用いたアルカリ電池に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来より、アルカリ電池用亜鉛合金粉は、亜鉛合金溶湯をアトマイズ法（エアアトマイズ）により製造している。こうして得られた亜鉛合金粉をアルカリ電池の負極として電池に充填するが、亜鉛合金粉の微粒粉の比率が高いものを負極材として使用することで放電性能は向上するが、水素ガスの発生量が増え、電池からの電解液漏れ等の問題が想定される。

【0003】なお、特表2001-512284号には200meshの微粒亜鉛粉を25重量%以上含有する電池用亜鉛合金粉の記載がある。しかし、このように微粒粉の比率の高いものは、亜鉛ゲルの粘度が高くなったり亜鉛ゲルの電池注入が困難となったり、あるいは電解液の枯渇の問題がある。

【0004】本発明は、上述の問題のない、ハイレート特性を同等もしくはそれ以上で、かつ耐食性を向上させることのできる、アルカリ電池の負極活物質に用いるのに好適なアルカリ電池用亜鉛合金粉および、この亜鉛合金粉を用いたアルカリ電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために本発明者等は、微量金属添加亜鉛合金粉の水素ガス発生量及び電池特性を粒度別に調べた結果、若干の微粒を混合しても、水素ガス発生量が現行品よりも低減でき、内部抵抗およびハイレート特性が同等もしくはそれ以上であることが確認され、本発明に至った。

【0006】即ち、【請求項1】の発明は、Biを0.001～0.1重量%、Inを0.001～0.1重量

%、Al、Ca、Mg、Pb、Snから選ばれる1種以上を0.001～0.1重量%含むアルカリ電池用亜鉛合金粉であって、粒度分布が48～200meshの亜鉛粉が90重量%以上でありかつ200meshの微粒粉が10重量%以下であることを特徴とするアルカリ電池用亜鉛合金粉である。

【0007】【請求項2】の発明は、粒度分布が80～200meshの亜鉛粉が70重量%以上でありかつ200meshの微粒粉が10重量%以下であることを特徴とする請求項1記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉である。

【0008】【請求項3】の発明は、請求項1、2の亜鉛合金粉を負極活物質に用いてなることを特徴とするアルカリ電池である。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。Bi、In、及びAl、Ca、Mg、Pb、Snから選ばれる1種以上の添加量は0.001重量%以下では、添加金属の効果が充分でなく、0.1重量%以上では、放電容量の低下につながる。また、200meshの微粒粉が10重量%以上では、水素ガス発生量の抑制が充分でなく、液漏れ電池の破裂の原因となり不味である。

【0010】また、48～200meshの亜鉛粉が90重量%以上、好ましくは80～200meshの亜鉛粉が70重量%以上と粒度分布をシャープにすることにより、ハイレート特性を通常の亜鉛粉（20～200mesh）と同等若しくはそれ以上とし且つ耐食性を向上させることができる。

【0011】

【実施例】実施例1

亜鉛合金溶融物をアトマイズ法により、Biを230ppm、Inを230ppm、Caを142ppm含むアルカリ電池用亜鉛合金粉を作成しこれを篩分けして、粒度分布を48～200meshが90重量%、この内48～150meshが70重量%、200meshの微粒粉が8重量%となるように調整した。この亜鉛合金粉を用いて、ガス特性電池特性を評価した。ガス特性としては、電解液として濃度40重量%の水酸化カリウム水溶液に酸化亜鉛を飽和させたものを5ml用い、これに亜鉛合金粉を10g浸漬し、45℃で3日間のガス発生速度（ $\mu\text{l/g}\cdot\text{day}$ ）を測定することによって行った。この結果を表1に原粉ガスとして示した。また、亜鉛合金粉を負極としたアルカリマンガン電池（図に示すようにJIS規格LR6形式とし）を構成し、放電抵抗1 $\Omega$ で連続放電を行い、終止（Cut）電圧0.2Vとし、放電後のアルカリマンガン電池を60℃の温度で3日間保存した後ガス発生量の測定を行なった。1 $\Omega$ 定抵抗放電後電池内包ガス量として表1に示す。また、電池特性としては、JIS規格LR6形式と

したアルカリ電池を20℃の温度で7日間保存した後、内部抵抗測定終了後、放電抵抗1Ωで連続放電を行い、電圧0.9Vに至るまでの放電持続時間の測定を行っ

た。  
【0012】  
【表1】

	電圧	原粉ガス	10Ω定抵抗放電			放電分率						
			放電後 ガス量	放電後 ガス量	内部抵抗	+85	35	45	100	150	200	-200
	mm	g/g	ml	g	Ω	g	g	g	g	g	g	g
比三例1	48~200	6.0	2.85	100	81	0.5	0.4	23.1	23.6	17.2	21.5	
比三例2	60~200	6.5	2.85	105	82	0.5	0.4	14.6	23.0	23.8	27.7	
比三例3	48~200	7.2	1.81	107	83	0.5	0.4	41.8	23.1	20.7	7.8	
比三例4	60~200	6.7	1.81	115	85	0.5	0.4	18.8	21.1	21.1	8.1	
比三例5	48~150	6.5	1.50	115	85	0.5	0.4	81.7	23.2	7.8		

【0013】実施例2

亜鉛合金溶解物をアトマイズ法により、Biを230ppm、Inを230ppm、Caを142ppm含むアルカリ電池用亜鉛合金粉を作成しこれを篩分けして、粒度分布を48~200meshが92重量%、この内48~150meshが60重量%、-200meshの微粒粉が8重量となるように調整した。この亜鉛合金粉を用いて、ガス特性 電池特性を評価した。ガス特性としては、電解液として濃度40重量%の水酸化カリウム水溶液に酸化亜鉛を飽和させたものを5ml用い、これに亜鉛合金粉を10g浸漬し、45℃で3日間のガス発生速度(μl/g・day)を測定することによって行った。この結果を表1に原粉ガスとして示した。また、亜鉛合金粉を負極としたアルカリマンガン電池(図に示すようにJIS規格LR6形式とし)を構成し、放電抵抗1Ωで連続放電を行い、終止(Cut)電圧0.2Vとし、放電後のアルカリマンガン電池を60℃の温度で3日間保存した後ガス発生量の測定を行なった。1Ω定抵抗放電後電池内包ガス量として表1に示す。ま

た、電池特性としては、JIS規格LR6形式としたアルカリ電池を20℃の温度で7日間保存した後、内部抵抗測定終了後、放電抵抗1Ωで連続放電を行い、電圧0.9Vに至るまでの放電持続時間の測定を行った。

【0014】実施例3

亜鉛合金溶解物をアトマイズ法により、Biを230ppm、Inを230ppm、Caを142ppm含むアルカリ電池用亜鉛合金粉を作成しこれを篩分けして、粒度分布を48~150meshが90重量%、-150meshの微粒粉が8重量となるように調整した。この亜鉛合金粉を用いて、ガス特性 電池特性を評価した。ガス特性としては、電解液として濃度40重量%の水酸化カリウム水溶液に酸化亜鉛を飽和させたものを5ml用い、これに亜鉛合金粉を10g浸漬し、45℃で3日間のガス発生速度(μl/g・day)を測定することによって行った。この結果を表1に原粉ガスとして示した。また、亜鉛合金粉を負極としたアルカリマンガン電池(図に示すようにJIS規格LR6形式とし)を構成し、放電抵抗1Ωで連続放電を行い、終止(Cu

t) 電圧0.2Vとし、放電後のアルカリマンガン電池を60℃の温度で3日間保存した後ガス発生量の測定を行なった。1Ω定抵抗放電後電池内包ガス量として表1に示す。また、電池特性としては、JIS規格LR6形式としたアルカリ電池を20℃の温度で7日間保存した後、内部抵抗測定終了後、放電抵抗1Ωで連続放電を行い、電圧0.9Vに至るまでの放電持続時間の測定を行った。

#### 【0015】比較例1

亜鉛合金溶解物をアトマイズ法により、Biを230ppm、Inを230ppm、Caを142ppm含むアルカリ電池用亜鉛合金粉を作成しこれを篩分けして、粒度分布を48~200meshが73重量%、-200meshの微粒粉が27重量となるように調整した。この亜鉛合金粉を用いて、ガス特性 電池特性を評価した。ガス特性としては、電解液として濃度40重量%の水酸化カリウム水溶液に酸化亜鉛を飽和させたものを5ml用い、これに亜鉛合金粉を10g浸漬し、45℃で3日間のガス発生速度( $\mu\text{l/g} \cdot \text{day}$ )を測定することによって行った。この結果を 表1に原粉ガスとして示した。また、亜鉛合金粉を負極としたアルカリマンガン電池(図に示すようにJIS規格LR6形式とし)を構成し、放電抵抗1Ωで連続放電を行い、終止(Cut)電圧0.2Vとし、放電後のアルカリマンガン電池を60℃の温度で3日間保存した後ガス発生速度の測定を行なった。1Ω定抵抗放電後電池内包ガス量として表1に示す。また、電池特性としては、JIS規格LR6形式としたアルカリ電池を20℃の温度で7日間保存した後、内部抵抗測定終了後、放電抵抗1Ωで連続放電を行い、終止電圧0.9Vに至るまでの放電持続時間の測定を行った。

#### 【0016】比較例2

亜鉛合金溶解物をアトマイズ法により、Biを230p

pm、Inを230ppm、Caを142ppm含むアルカリ電池用亜鉛合金粉を作成しこれを篩分けして、粒度分布を48~200meshが72重量%、-200meshの微粒粉が28重量となるように調整した。この亜鉛合金粉を用いて、ガス特性 電池特性を評価した。ガス特性としては、電解液として濃度40重量%の水酸化カリウム水溶液に酸化亜鉛を飽和させたものを5ml用い、これに亜鉛合金粉を10g浸漬し、45℃で3日間のガス発生速度( $\mu\text{l/g} \cdot \text{day}$ )を測定することによって行った。この結果を 表1に原粉ガスとして示した。また、亜鉛合金粉を負極としたアルカリマンガン電池(図に示すようにJIS規格LR6形式とし)を構成し、放電抵抗1Ωで連続放電を行い、終止(Cut)電圧0.2Vとし、放電後のアルカリマンガン電池を60℃の温度で3日間保存した後ガス発生速度の測定を行なった。1Ω定抵抗放電後電池内包ガス量として表1に示す。また、電池特性としては、JIS規格LR6形式としたアルカリ電池を20℃の温度で7日間保存した後、内部抵抗測定終了後、放電抵抗1Ωで連続放電を行い、電圧0.9Vに至るまでの放電持続時間の測定を行った。

#### 【0017】

【発明の効果】耐食性に優れ、電池放電特性特にハイレート放電性能を向上させることができる、アルカリ電池の負極活物質に用いるのに好適なアルカリ電池用亜鉛合金粉および、この亜鉛合金粉を用いたアルカリ電池を提供できる。

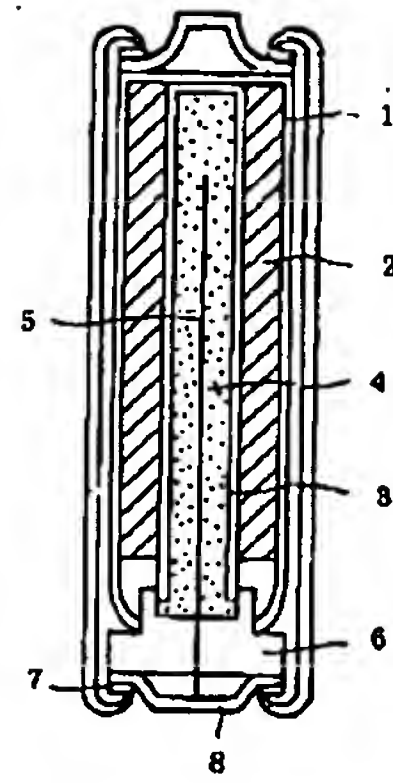
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いたアルカリ電池を例示する断面図

#### 【符号の説明】

1…正極缶、2…正極、3…セパレーター、4…負極、5…負極集電子、6…封口キャップ、7…ガスカート、8…負極端子。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 平山 成生  
広島県竹原市港町1-8-12

Fターム(参考) 5H024 AA03 AA14 BB07 CC02 CC14  
FF09 HH01 HH13  
5H050 AA02 AA18 BA03 BA04 CA05  
CB13 FA07 FA17 GA10 HA01  
HA05